

*Dipl.-Ing. Dr. Eberhard Karstedt*  
PATENTANWALT

2052397

23. Oktober 1970

Anw.-Akte: 75. 271

P A T E N T A N M E L D U N G

=====

Anmelder:   Ceskoslovenská akademie ved., Praha 1, Narodni tr. 3

" Verfahren zur Hydrophilierung durchsichtiger Gegen-  
stände aus hydrophoben organischen Polymeren "

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrophilierung durch-  
sichtiger Gegenstände aus hydrophoben organischen Polymeren.

Ein Nachteil durchsichtiger Gegenstände, wie z. B. steifer Linsen  
aus sogenanntem organischem Glas, liegt in ihrer Härte und in ihrer  
schlechten Benetzbarkeit, die sich durch Beschlagen und damit dem  
Verlust ihrer Durchsichtigkeit beim Übergang aus kalter in warme  
Atmosphäre äußert, die eine höhere Konzentration an Wasserdampf  
enthält. Kontaktlinsen aus steifen Materialien können zwar ver-  
hältnismäßig einfach mit genauen optischen Eigenschaften - z.B.  
mit anastigmatischem Schliff u.ä. - hergestellt werden, einen  
großen Nachteil bildet jedoch ihre Härte, die stark mit den Eigen-  
schaften der Augenoberfläche kontrastiert, abgesehen von der Ge-  
fahr der Verletzung der Augen.

- 2 -

109825/2070

Best Available Copy

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Mängel bei durchsichtigen Gegenständen aus hydrophoben organischen Polymeren auszuschalten.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß steife hydrophobe Linsen, Gläser für Taucherbrillen und Gasmasken so hydrophilisiert werden, daß der Gegenstand aus organischem Glas (z. B. aus Polymethylmethakrylat, Polydiallylkarbonat u. ä.) in einem trockenen hydrophilen Monomer, z. B. in monomeren Äthylenglykolmonomethakrylat mit eventuell bis zu 2 % Dimethakrylat, oder in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethakrylat mit Akrylamid oder Methakrylamid oder in deren Gemisch oder in Glykolmonomakrylat zur Aufquellung gebracht wird. Dabei wird vorteilhafterweise noch Methylmethakrylat, Butylmethakrylat, Benzylmethakrylat, Diallylkarbonat, und/oder ein ähnlicher hydrophober Monomer zugesetzt, welcher mit dem hydrophilen Grundmonomer zumindest teilweise mischbar ist und die Verbindung des hydrophilen Monomers mit dem hydrophoben erleichtert. Es kann auch ein Lösungsmittel der eingesetzten Monomere zugegeben werden, in dem das hydrophobe Polymer aufquillt, gegebenenfalls ein Gemisch eines hydrophoben Monomers mit einem solchen Lösungsmittel. Mit dem Ausdruck "hydrophobes Monomer" wird ein Monomer bezeichnet, durch dessen Polymerisation ein hydrophobes Polymer entsteht, wobei das Monomer selbst mit den zur Hydrophilierung eingesetzten hydrophilen Monomeren zumindest teilweise mischbar ist. Ein Beispiel dieser "hydrophoben" Monomere ist Methylmethakrylat oder Akrylonitril. Nach gründlicher Aufquellung der Oberflächenschicht des hydrophoben Polymers bis in die gewünschte Tiefe werden die anwesenden Monomere in einem im nachfolgendem beschriebenen Vorgang zur Poly-

merisation gebracht. Nach Beendigung der Polymerisation wird die Oberfläche mechanisch bearbeitet, z. B. durch Abschleiff oder Glanzschleifen. Derart bearbeitete Kontaktlinsen werden vorzugsweise in Wasser oder in physiologischer Lösung aufbewahrt, andere Gegenstände, wie z. B. Brillengläser, können auch an der Luft gelagert werden.

Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, ist es unumgänglich erforderlich, die Linsen sowie alle anderen Gegenstände aus organischem Glas nach beendigter Polymerisation vorerst zu trocknen.

Durch das Verfahren nach der Erfindung entsteht auf dem hydrophoben Polymer eine hydrophile Oberflächenschicht in einer Dicke von Hundertsteln bis etwa einem Millimeter, auf welcher es beim Übergang Kalt-Warm nicht zur Kondensation des Wasserdampfes kommt und welche überdies - in mit Wasser oder physiologischer Lösung aufgequollenem Zustand - genügend weich ist, so daß sie das Tragen von Kontaktlinsen angenehmer gestaltet. Die trockene Schicht besitzt eine beträchtliche Wasseraufnahmekapazität, so daß es nicht einmal unter extremen Bedingungen zum Beschlagen kommt. Die Vernetzung verursacht, daß die hydrophile Schicht - auch in total aufgequollenem Zustand - kaum beschädigt werden kann. Zur Vernetzung kommt es auch ohne Zugabe von Vernetzungsmitteln durch Einwirkung der Kettenübertragung auf das Polymer.

Die Polymerisation des hydrophilen Monomers oder des Gemisches der Monomere kann z. B. derart durchgeführt werden, daß in dem Gemisch ein Polymerisationsinitiator gelöst wird, der bei erhöhten Tempera-

turen zu wirken beginnt. Nach Aufquellung des Gegenstandes durch das Monomergemisch wird der Gegenstand auf die Temperatur erwärmt, bei welcher der Zerfall des Initiators in freie Radikale mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Die vollkommene Vereinigung des hydrophilen und des hydrophoben Polymers ist durch die ablaufenden Übertragungsreaktionen und durch die Verbindung der makromolekularen Ketten gesichert.

Das hydrophobe Polymer kann selbst Doppelbindungen enthalten, mit welchen es in das sich bildende hydrophile Polymer eingebaut wird. So kann ein hydrophober Gegenstand, wie z. B. eine Linse oder ein Brillenglas, z. B. durch Kopolymerisation von Methylmethakrylat mit Äthylenglykoldimethakrylat, mit Allylmethakrylat oder mit Diallylkarbonat hergestellt werden, so daß das vernetzte Kopolymer in den Seitenketten auch noch Vinyl- oder Allylgruppen enthält, die bei der Kopolymerisation nicht verbraucht wurden.

Ein anderes Polymerisationsverfahren eines hydrophilen Monomergemisches in der Oberflächenschicht des aufgequollenen hydrophoben Polymers besteht in der Bestrahlung mit einer ionisierenden Strahlung geeigneter Wellenlänge, z. B. durch  $\gamma$ -Strahlen oder durch Röntgenstrahlen, bzw. mit UV-Licht oder auch mit sichtbarem Licht in Anwesenheit geeigneter Sensibilisatoren bzw. Initiatoren, welche durch Einwirkung dieses Lichts in aktive freie Radikale zerlegt werden.

Zu einer solchen Verarbeitung eignen sich Gegenstände aus verschiedensten durchsichtigen hydrophoben linearen oder vernetzten Polymeren, wie z. B. aus Polystyrol, Polydiallylkarbonat, Polykarbonat

aus polymeren bis-Phenol (Dian), aus Silikonkautschuk, aus verschiedenen polymeren Estern der Akrylsäure, der Methakrylsäure, der Itakonsäure und anderer ungesättigter zur Polymerisation geeigneter Säuren u. ä.

#### Beispiel 1

Eine Polymethylmethakrylat-Linse wird 24 Stunden einem Gemisch aus Methylmethakrylat und aus Glykolmonomethakrylat (Molverhältnis 1:3 ) zwecks Aufquellung ausgesetzt, wonach in einer Inertatmosphäre die Polymerisation der aufgequollenen Linse durch Bestrahlung mit UV-Licht durchgeführt wird. Nach beendeter Polymerisation wird die Oberfläche der Linse mechanisch bearbeitet (abgeschliffen) und zur weiteren Quellung in Wasser, bzw. in physiologischer Lösung belassen.

#### Beispiel 2

Eine Polymethylmethakrylat-Linse, welche durch Kopolymerisation vom Methylmethakrylat mit Glykoldimethakrylat hergestellt wurde, so daß sie freie hängende Vinylgruppen enthält, wird zwecks Aufquellung für 48 Stunden in Glykolmonomethakrylat mit 0,05 Gew. % Methyl-azo-bis-isobutyrat belassen. Die Polymerisation der aufgequollenen Linse verläuft in 10 Stunden bei 60° C. Nach Beendigung der Polymerisation wird die Linse mechanisch bearbeitet und in physiologischer Lösung aufbewahrt.

#### Beispiel 3

Eine Polymethylmethakrylat-Linse wird zur Aufquellung für 6 Stunden in einem Gemisch aus Benzol mit Glykolmonomethakrylat (2:3) gelegt,

danach wird in einer Inertatmosphäre die Polymerisation der aufgequollenen Linse durch  $\gamma$ -Strahlen verwirklicht. Nach beendigter Polymerisation wird das Benzol durch Vakuumtrocknung aus der Linse entfernt, worauf eine mechanische Bearbeitung des Produkts und seine Lagerung in physiologischer Lösung erfolgt.

#### Beispiel 4

Eine Linse aus Polydimethylsiloxan wird zur Aufquellung in einem Lösungsmittelgemisch, z. B. aus Benzol und 3-Hydroxypropyl-methakrylat (Molverhältnis 2 : 3 ) belassen, anschließend wird die aufgequollene Linse durch Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlen polymerisiert. Nach beendigter Polymerisation wird das Lösungsmittel aus der Linse im Vakuum entfernt; das Endprodukt wird in physiologischer Lösung gelagert.

#### Beispiel 5

Ein Brillenglas aus Poly(diäthylenglykol-bis-allylkarbonat) wird in einem Lösungsmittelgemisch, z. B. in Toluol mit Glykol-monomethakrylat (Molverhältnis 1 : 2) mit 0,05 Gew.-% Diisopropylkarbonat, aufgequollen worauf bei 60°C eine 10-stündige Polymerisation erfolgt. Nach beendigter Polymerisation wird das Lösungsmittel durch Vakuumtrocknung entfernt, die Oberfläche mechanisch bearbeitet und die Linse in physiologischer Lösung gelagert.

#### Beispiel 6

Eine Linse aus Polystyrol wird zur Aufquellung in ein Gemisch aus Styrol und 2-Hydroxypropylmethakrylat (Molverhältnis 1 : 2) gelegt,

worauf die Polymerisation der aufgequollenen Linse durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erfolgt.

#### Beispiel 7

Eine Linse aus Polykarbonat (z. B. aus Lexan oder Makrolon S ) wird zur Aufquellung in ein Lösungsmittelgemisch, z. B. aus Chloroform und Diglykolmonomethakrylat (Molverhältnis 1 : 1 ), gelegt, worauf eine Polymerisation der aufgequollenen Linse durch Bestrahlung mit einem <sup>60</sup>Co - Isotop erfolgt. Nach beendigter Polymerisation wird das Lösungsmittel aus der Linse im Vakuum entfernt und das Produkt in physiologischer Lösung gelagert.

P A T E N T A N S P R Ü C H E :

- =====
1. Verfahren zur Hydrophilisierung von durchsichtigen Gegenständen aus hydrophoben organischen Polymeren, die bei ihrer Benutzung mit Wasser oder mit übersättigtem Wasserdampf in Kontakt kommen, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand an seiner Oberfläche mit einem Monomer, das ein hydrophiles Polymer bildet, oder mit Gemischen derartiger Monomere aufgequollen wird, worauf die Polymerisation des Monomers erfolgt und die entstandene hydrophile Schicht gegebenenfalls weiterbearbeitet wird.
  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zu dem das hydrophile Polymer bildenden Monomer ein anderes mit ihm mischbares Monomer, das ein hydrophobes Polymer bildet, oder ein Gemisch solcher Monomere zugesetzt wird.
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Monomergemisch ein Lösungsmittel der Monomere zugesetzt wird, in welchem das verarbeitete hydrophobe Polymer aufgequollen wird, und anschließend Lösungsmittel vor der endgültigen Bearbeitung durch Trocknung entfernt wird.

109825/2070

Best Available Copy